

⑫ 公表特許公報 (A)

昭62-501338

⑬ 公表 昭和62年(1987)6月4日

⑭ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

B 05 D 7/00

C-7258-4F※

予備審査請求 未請求

部門 (区分) 2 (1)

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 金属被覆中空微小球体

⑯ 特 願 昭61-500334

⑰ 出 願 昭60(1985)12月23日

⑱ 翻訳文提出日 昭61(1986)8月28日

⑲ 国際出願 PCT/US85/02533

⑳ 国際公開番号 WO86/03995

㉑ 国際公開日 昭61(1986)7月17日

優先権主張 ㉒ 1984年12月31日㉓ 米国 (U S) ㉔ 687997

⑳ 発 明 者 ライト, フレデリック エー アメリカ合衆国, テネシー 37404, チャタノーガ, モリス ヒル
ロード 2223㉑ 出 願 人 ベーバー アプリケーションズ アメリカ合衆国, テネシー 37404, チャタノーガ, カンバーラン
インターナショナル, インコ ド ストリート 601
ーポレイテイド

㉒ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

㉓ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), C H (広域特許), D E (広域特許), F R (広域特許), G B (広域特許), I T (広域特許), J P, L U (広域特許), N L (広域特許), S E (広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. (a) 約60ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有する、多量の中空微小球体を熱硬化性バインダー接着剤と、該微小球体が濡れるまで激しく混合する工程、

(b) 金属フレークを工程(a)の湿潤微小球体に、該湿潤微小球体が該金属フレークで被覆されるまでゆっくり添加する工程、

(c) 熱を加え、工程(b)からの金属被覆微小球体の温度を約350°Fまでゆっくり上昇させ、そうして該バインダーを硬化させそして該金属フレークを該微小球体に結合する工程、および

(d) 工程(c)からの金属被覆微小球体を、さらに加熱することなく該金属被覆微小球体が乾燥するまで間歇的に攪拌する工程
の結合からなることを特徴とする金属被覆中空微小球体の製造方法。

2. 該熱硬化性バインダー接着剤が重合性有機シランと共重合性モノマーまたはコポリマーから成る請求の範囲第1項記載の方法。

3. 該重合性有機シランが3〔2(ビニルベンジルアミノ)エチルアミノ〕プロピルトリメトキシシランであり、該共重合性モノマーがガンマブチロラクトンである請求の範囲第2項記載の方法。

4. 該熱硬化性バインダー接着剤を最終製品の約3ないし約4重量%の量で添加する請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該金属フレークが約6ないし10ミクロンの平均サイズを有する請求の範囲第1項記載の方法。

6. 該中空微小球体が約100ないし約150ミクロンの平均粒子サイズを有する請求の範囲第1項記載の方法。

7. 該工程(c)において温度を約220°Fないし約240°Fに上昇させる請求の範囲第1項記載の方法。

8. 工程(a)において、約140°Fないし約160°Fの温度が得られるまで熱を加える請求の範囲第1項記載の方法。

9. 該金属フレークが亜鉛、アルミニウム、銀、銅、ステンレススチール、白金、金またはこれらの組合せから成る請求の範囲第1項記載の方法。

10. (a) 約60ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有する多量の中空微小球体を、最終製品の重量基準で約3ないし約6重量%の、有機官能性シランおよび共重合性モノマーから成る熱硬化性バインダー接着剤と、該微小球体が濡れるまで激しく混合する工程、

(b) 約6ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有する、金属フレークを工程(a)からの該湿潤微小球体に、該湿潤微小球体が該金属フレークで被覆されるまでゆっくり添加する工程、

(c) 熱を加え、工程(b)からの金属被覆微小球体の温度を約350°Fまでゆっくり上昇させ、そして該バインダーを硬化させそして該金属フレークを該微小球体に結合する工程、お

よび

(d) 工程(c)からの該金属被覆微小球体を、さらに加熱することなく該金属被覆微小球体が乾燥するまで同様に攪拌する工程

の結合から成る金属被覆中空微小球体の製造方法。

11. 工程(b)において、工程(a)の該湿潤微小球体に関し約15ないし約30重量%の金属フレークを添加する請求の範囲第10項記載の方法。

12. 該微小球体が約165ないし170ミクロンの平均粒子サイズを有し、工程(a)からの該湿潤微小球体に関し約18ないし約22重量%の金属フレークが使用される請求の範囲第11項記載の方法。

13. (a) 約60ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有する多量の中空微小球体を、最終製品の重量基準で約3ないし約6重量%の熱硬化性バインダー接着剤と、該接着剤は有機官能性シランおよび共重合性モノマーからなる、該微小球体が濡れるまで激しく攪拌し、

(b) 金属フレークを工程(a)からの湿潤微小球体に、該湿潤微小球体が該金属フレークで被覆されるまで添加し、該金属フレークは約2ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有し、

(c) 熱を加え、工程(b)からの金属被覆微小球体の温度を、約350°Fまでの温度に到達するまで上昇させ、それによって該バインダーを硬化させ、そして該金属フレークを該微小球体に結合し、そして、

該金属フレークが亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せから成る請求の範囲第10項記載の方法。

17. 非導電性中空微小球体が約60ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有し、金属フレークが實質的に個々の該中空微小球体を被覆し、該金属フレークが熱硬化性バインダー接着剤によって中空微小球体の外部表面に結合された内部表面を有することから成る金属被覆中空微小球体。

18. 該中空微小球体が約100ミクロンないし約180ミクロンの平均粒子サイズ径を有し、該金属フレークが約6ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有し、該熱硬化性バインダー接着剤が有機官能シランと共重合性モノマーとの反応生成物からなる請求の範囲第17項記載の金属被覆中空微小球体。

19. 該金属フレークが、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せから成る請求の範囲第18項記載の金属被覆中空微小球体。

20. 該金属被覆中空微小球体が約100ミクロンないし約150ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有する請求の範囲第17項記載の金属被覆中空微小球体。

(d) 工程(c)からの金属被覆微小球体を、更に加熱することなく該金属被覆微小球体が乾燥するまで同様に攪拌し、その後に該金属被覆微小球体を製品として回収することによって得られた金属被覆中空微小球体。

14. 工程(a)の前に該微小球体を予熱し、そして該予熱を該微小球体が約140°Fないし180°Fの温度に加熱されるまで続けること、

該工程(c)において温度を約220°Fないし約240°Fに上昇すること、

該中空微小球体が約100ミクロンないし約180ミクロンの平均粒子サイズ径を有すること、該金属フレークが約6ミクロンないし約10ミクロンの平均サイズを有し亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ステンレススチール、白金、金またはそれらの組合せからなることも含む請求の範囲第2項記載の方法。

15. 該熱硬化性バインダー接着剤が、3(2(ビニルベンジルアミノ)エチルアミノ)プロピルトリメトキシシランであり、該共重合性モノマーがガンマーブチロラクトンである請求の範囲第14項記載の方法。

16. 熱が工程(a)で該中空微小球体と該バインダーとの混合物が約140°Fないし約160°Fの温度に加熱されるまで加えられること、および、

該工程(c)での温度が約220°Fないし約300°Fに上昇されること、

該中空微小球体が約100ミクロンないし約180ミクロンの範囲の平均粒子サイズ径を有すること、および、

明 細 書

金属被覆中空微小球体

本発明は、広くは金属被覆微小球体(microsphere)に関する。更に詳しくは、本発明は熱硬化性接着剤によって露出した金属粒子が結合された中空微小球体に関する。

発明の背景

一般的背景情報として、次のことを述べる。

米国特許第4,137,387号(1979年)には、希釈酸により特定条件下に表面をエッチングして、元の構造を保持しながら外圍のオクタヘドラル層を除去したフィロケイ酸塩鉱物が開示されている。

この酸エッチングにより、次の緩和な条件下適当な溶剤中での有機シランとの結合を受けるシラノール基が露出すると記載されている。

フライアッシュ粒子に結合しそれで被覆されている多孔性ガラスペレット核もまた知られている。このようなペレットは0.5〜20mmのオーダーであってや、大きく、米国特許第4,143,202号に開示されている。

有機官能性シランとアミンシリケートから成る種々のカップリング剤およびそれによる繊維強化処理も知られている。このようなアミンシリケート成分は1000より小さい重合度を有している。米国特許第3,649,320号(1976年)には、上記

特表昭62-501338(3)

配合が強化材料の表面へのカップリング剤の空間配置をより良く調整できると記載されている。

有機重合体および樹脂と干熱石炭フライアッシュとの親和性を改良する努力が米国特許第 4,336,284号(1982年)に開示されている。これらの努力には、化学剤の本質的に疎水性の単分子部分被覆で厚みは 100Åより小さくして石炭フライアッシュを部分的に被覆することが含まれる。

以前に、静電気発生を消滅および調節するための努力がなされ、複合材料中への炭素粉充填剤が使用されることになった。炭素を含有するこれらの複合材料は、病院および例えばコンピュータセンターで静電気発生を防ぐために使用された。しかしながら、不都合なことに、このような複合物は貧弱な物理的性質を示す。

発明の要約

本発明は金属被覆中空微小球体の製造物および製造方法に関する。本方法は、中空微小球体を該中空微小球体を被覆するための接着性バインダーと激しく攪拌すること、こうして被覆された中空微小球体に金属フレークを添加すること、微小球体-バインダー-金属中間生成物を約 350° Fまでの温度に徐々に均一に加熱すること、その後、加熱された中空微小球体-バインダー-金属中間生成物を更に加熱することなく、間歇的に混合またはタンブル(即ち攪拌)して生成物である金属被覆中空微小球体を得られるようにバインダーを硬化させることおよび続いて生成物を回収することからなる。

く、金属被覆中空微小球体が乾燥するまで、間歇的に混合し、間歇的にタンブルする。得られた金属被覆中空微小球体を次いで回収する。

更に特に、本発明による金属被覆中空微小球体の調製法は、(a) 大量の中空微小球体を約 3ないし約 6重量% (最終生成物の重量基準)の熱硬化性バインダー-接着剤と中空微小球体が濡れるまで激しく攪拌すること；(b) 6~10ミクロンの平均サイズを有する金属フレークを、工程(a)からのこのような湿潤中空微小球体に、湿潤中空微小球体が完全に金属フレークによって被覆されるまでゆっくり添加すること；(c) 工程(b)からの金属被覆中空微小球体の温度を約 220° Fと約 240° Fとの間の温度にまで上昇させるためにゆっくり熱を加えることによって金属フレークを湿潤中空微小球体に結合させること；および(d) 更に加熱することなく得られた金属被覆中空微小球体が乾燥するまで、工程(c)からの金属被覆中空微小球体を間歇的に攪拌することからなる。

最初の中空微小球体とバインダーとの混合の間に、混合物の温度を約 120° Fないし約 180° Fの範囲に、好ましくは 140° Fおよび 160° Fの間に上昇させるために熱を加えることができる。本方法は、基本的に非溶剤のものである。

上記方法において、接着性バインダーを、既に多量の新球体、即ち微小球体が装入されている混合容器内に最初に導入する。微小球体へバインダーを適用する適当な技術には、微小球体上へバインダーを直接注ぐことと同様に、噴霧法が含まれる。かくして、接着剤はミスト、液または蒸気の形で容

本発明の目的は、金属被覆中空微小球体を製造する簡単な方法を提供することである。

本発明のその他の目的は、露出した金属表面を有する金属被覆中空微小球体を製造することである。

本発明のさらに他の目的は、消散成分、海洋被覆剤および/または塗料、ガラス状コンクリート、EMI遮蔽材およびRFI遮蔽材を含む広範囲の種々の末端用途の適用に適した金属被覆中空微小球体を提供することである。

本発明のなお別の目的は、使用に先立って中空微小球体を酸前処理する必要性を回避する方法を提供することである。

本発明の他の目的、態様および特徴は、その方法および操作と同様に、以降の記載および本明細書の一部を構成する付属請求の範囲全てを考慮してより明らかになるであろう。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、一般に次の工程の組合せからなる。所定量の中空微小球体を接着剤、好ましくは熱硬化性接着剤と中空微小球体が濡れる、即ち、接着性バインダーで被覆されるまで、激しく混合しブレンドする。次に、フレーク状の所望の金属を湿潤中空微小球体にゆっくり添加し、それによって露出した金属表面を有する金属被覆中空微小球体を調製する。続いて、該微小球体を最高約 350° Fの温度までゆっくり均一に加熱することを含む該バインダーの硬化によって該金属フレークは中空微小球体に永久的に結合される。この硬化工程に続いて、金属被覆中空微小球体を、更に加熱することな

器中に導入され得る。しかしながら、この適用の間中、微小球体と接着性バインダーとは、微小球体の適切な被覆を確保するように攪拌しなくてはならない。

次に、所定量の金属フレークを混合容器に、好ましくはゆっくり添加する。金属フレークの添加は、予め未硬化接着性バインダーで被覆された微小球体が金属フレークによって完全に包まれるまで続ける。金属フレークは未硬化接着性バインダーに突き刺さる傾向がある。受容できる適切な金属フレーク被覆は、目視検査によって容易に決定できる。さらに厳しい最終用途応用のためにより以上の調節が要求され、そのような場合には、例えば40倍の顕微鏡での定期的サンプル検査が、例示的調節技術である。

本発明の生成物の代表的最終用途には、

(a) 手術室および飛行機中における如き厳しい応用での静電気を調節するための複合材料中の用途；

(b) プリント回路基板の如き集積回路中のシールド層中の用途；および

(c) ソリッドまたはフレキシブル基体が無線周波数シールド用の電導性を有する外層を必要とする成形での用途が含まれる。適切な成形法には射出成形または型内粉末被覆技術が含まれる。

本発明においての使用に適した中空微小球体には、広範囲の種々の市販級の微小球体製品が含まれる。一般に、中空微小球体は約 60μから約 180μまでの範囲の平均粒子サイズを有している。もちろん、該中空微小球体はもっと大きい

径を有していてもよいが、一般に平均径は上記範囲内に入る。さらに特に、中空微小球体は100 μ と180 μ の間の範囲、よりさらに特に100ないし150 μ の平均粒子径を有する。さらに有利には、微小球体は平均粒子サイズの狭い分布を有する。本方法で使用される中空微小球体のサイズは、平均径粒子サイズ関係から、本方法で使用される金属フレークの重量パーセントに影響する。中空微小球体がより大きくなると金属フレークの必要量はより多くなる。

有利には、本製品を製造するために、中空フライアッシュ微小球体が本方法で使用する。このような中空微小球体は高い圧縮強度を示し、激しい攪拌で生ずる著しい剪断量に耐える。ここでの使用に適した代表的フライアッシュ中空微小球体を下記第1表に記載する。

第 1 表
代表的フライアッシュ中空微小球体の化学分析

成 分	重量%
シリカ(SiO_2 として)	55.0~68.0
アルミナ(Al_2O_3 として)	25.0~30.0
酸化鉄(Fe_2O_3 として)	4.0~10.0
カルシウム(CaO として)	0.2~ 0.8
マグネシウム(MgO として)	1.0~ 2.0
アルカリ(Na_2O , K_2O として)	0.5~ 4.0

中空微小球体は本質的に乾燥している。即ち好ましくは中

らに詳しくは、金属フレークの平均サイズは、例えば約2 μ から約10 μ （これを含む）までの範囲であり得る。好ましくは、金属フレークの平均サイズは約6 μ ないし約10 μ の範囲である。有利なことに、この後者の範囲は、所望の最終用途応用に適した審美的に満足できる製品になる。本発明の方法でフレークの形で使用される代表的金属には、例えば、亜鉛、アルミニウム、銀、銅、ステンレススチール、白金および金が含まれる。

典型的には、金属フレークをバインダー接着剤で被覆した微小球体と、接着性バインダー液覆中空微小球体の重量の約15ないし約30重量%の範囲の量で濃しくブレンドする。特に、そしてより好ましくは、金属フレークを約17重量%ないし約25重量%の範囲の量で添加する。最も有利には、金属フレークを約18ないし約22重量%の量で添加する。この後者の重量パーセント範囲は、中空微小球体が約165~170 μ の平均粒子サイズを有するとき最も有利な結果を提供する。過剰の金属フレークはこの工程または次の最終製品の仕上げの間に容易に除くことができる。

硬化工程の間、温度は好ましくは上昇され、約350°Fより低く、有利には300°Fより低く維持される。さらに特に、温度を続いて数分以内に、目視観察または他の手段によって熱硬化性バインド接着剤が硬化を始めたことが明らかにまで均一に上昇させる。典型的には、温度がゆっくり約220°F~約240°Fに上昇した後、バインダーは2、3分以内に硬化を始める。大量生産工程では、この工程は適切な計時機構

と結合してサーモスタットで調節することができる。

本発明の方法において、微小球体は最終製品の重量基準で約3~約6重量%のバインダー接着剤と混合する。バインダー接着剤は、再び最終製品の重量基準で約3ないし約4重量%の範囲のより少ない量で使用することもできる。

本方法で使用する接着性バインダーは好ましくは熱硬化型接着剤である。さらに特に、バインダーは反応性希釈剤と共に高い温度で重合し得る有機反応性基官能基を有する有機官能性シランから成る。該希釈剤は、該シランをエキステン

ドし、またそれと共重合する傾向とがある。シラン分子の無機成分は混合工程で記述した低い温度で微小球体に付着し、加水分解反応によって微小球体に共有結合する。硬化工程の間に、シラン分子の有機成分は反応性希釈剤と共重合し架橋結合して中空微小球体に金属フレークを結合させる熱硬化重合体を形成する。

代表的有機官能性シラン製品は、例えば3〔2（ビニルベンジルアミノ）エチルアミノ）プロピルトリメトキシシランである。適切な反応性共重合性成分には、例えばガンマーブチロラクトンの如き種々のラクトンが含まれる。

本発明で使用する金属フレークは非常に小さいサイズである。フレークはできる限り低い平均フレークサイズを有すべきである。平均フレークサイズが大きくなるほど、このような中空微小球体を含む塗料または他の被覆物によって平滑な仕上げを提供することがより困難になる。また、金属フレークの微小球体への結合は大きい粒子サイズと相反する。さ

と結合してサーモスタットで調節することができる。

本発明の加熱工程は重要である。過剰の加熱または過剰の熱を与える速度では、不適当に硬化した製品および例えば金属フレークの膨張係数と中空微小球体の膨張係数の差違から生ずる欠点になる。かくして、過剰の熱は金属フレークを膨張させ破壊し工程(c)の間に中空微小球体からはがす。

バインダーが硬化を始めた後、製品を非常に注意深くしかし間歇的に周期的基準でタンブルまたは混合する。間歇的タンブルは数分間またはもっと長く行なったり止めたりできる。例えば、ブレンダー、ミキサーまたは他の類似の通常の装置内で、硬化される製品を静止状態に2、3分間放置し、次いで非常に短時間、一般的に約1.5分間混合またはタンブルし、次に静止状態にする。この間歇的サイクルまたは混合/タンブルは本発明のこの段階の間約15~20回起こさせ得る。この段階の間に、例えば、水和水またはメチルアルコールの如き種々の副生物が除かれる。それに加えて、間歇的混合またはタンブルは、バインダー接着剤が適切に硬化し、一方同時に金属フレークが微小球体から剥離しないことを確実にする。

本発明の製品は優れた物理的性質を有し、意外にも通常の応用において、単金属の重量の約10倍まで置き換えることができる。更に、このような製品を含む消散的(dissipative)被覆は有利な性質を有する。

本発明は、現在最も実用的で好ましい態様であると考えられるものに関連して記述したが本発明は、開示した実施態様に限定されるべきではないと理解すべきである。これに反し

第1頁の続き

①Int. Cl.*

// B 05 D 7/24
 B 32 B 1/00
 C 04 B 20/10
 C 08 K 7/22
 9/02
 C 09 D 5/24
 7/12
 H 01 B 1/22

識別記号

3 0 2
 3 0 3
 C A H
 K C L
 C A H
 K C N
 P Q W
 P S K

庁内整理番号

Y-7258-4F
 B-7258-4F
 6617-4F
 6865-4G
 D-6845-4J
 E-6845-4J
 6845-4J
 6845-4J
 D-8222-5E

BEST AVAILABLE COPY